

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **53144974 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 12 . 78**

(51) Int. Cl

B29D 27/00

// B29D 7/24

(21) Application number: **52059449**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(22) Date of filing: **24 . 05 . 77**

(72) Inventor: **MIDORIKAWA YUZO**

(54) **MICROPOROUS FILM OF WHOLLY AROMATIC
POLYAMIDE OF ITS PRODUCTION**

wholly aromatic polyamide is extruded under tension,
introduced into the coagulation bath, stretched
biaxially to produce microporous films uniform in pore
size and useful in separation of substances or dialysis.

(57) Abstract:

PURPOSE: An optically anisotropic dope containing a COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

公開特許公報

昭53—144974

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和53年(1978)12月16日

B 29 D 27/00 //

25(5) K 4

6613—37

B 29 D 7/24

25(5) H 0

6613—37

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

④全芳香族ポリアミドの微多孔膜及びその製造方法

延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑪特 願 昭52—59449

⑩出 願 人 旭化成工業株式会社

⑫出 願 昭52(1977)5月24日

大阪市北区堂島浜通一丁目25番地の1

⑬発 明 者 緑川雄三

明 細 書

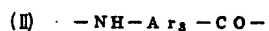
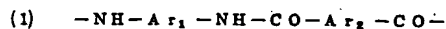
1. 発明の名称

全芳香族ポリアミドの微多孔膜及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 全芳香族ポリアミドの膜からなり、該膜の成形時、引取方向及び膜厚方向に配向を有し、且つ、膜厚方向の配向に沿つて多数の均一な微細孔が穿孔されたことを特徴とする全芳香族ポリアミドの微多孔膜

2. 全芳香族ポリアミドが次の構造の単位



(但し、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 は芳香族基を表わす)

の連続又は混合により構成されてなるポリマーである特許請求の範囲第1項記載の微多孔膜

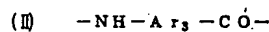
3. 全芳香族ポリアミドがポリパラフェニレンテレフタルアミドである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の微多孔膜

4. 全芳香族ポリアミドがポリパラベンズアミ

ドである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の微多孔膜

5. 全芳香族ポリアミドを溶解した光学異方性ドープを引取緊張下にフィルム状に押し出し成形して引取方向に一次配向させ、ついでポリマー溶媒を少なくとも50%含む0℃以下の凝固浴中に導入し二次配向させて、膜厚方向の配向に沿つて多数の均一な微細孔を形成させることを特徴とする全芳香族ポリアミドの微多孔膜の製造方法

6. 全芳香族ポリアミドが次の構造の単位



(但し、 Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 は芳香族基を表わす)

の連続又は混合により構成されてなるポリマーである特許請求の範囲第5項記載の微多孔膜の製造方法

7. 全芳香族ポリアミドがポリパラフェニレンテレフタルアミドである特許請求の範囲第5項又は第6項記載の微多孔膜の製造方法

8. 全芳香族ポリアミドがポリパラベンズアミドである特許請求の範囲第5項又は第6項記載の微多孔膜の製造方法

9. 光学異方性ドーブが99%濃硫酸にポリパラフェニレンテレフタルアミドを16重量%溶解したものである特許請求の範囲第5項記載の微多孔膜の製造方法

10. 光学異方性ドーブが10.0%フルオロ硫酸に固有粘度4.0のポリパラベンズアミドを10重量%溶解したものである特許請求の範囲第5項記載の微多孔膜の製造方法

11. 光学異方性ドーブにおける溶媒が硫酸、フルオロ硫酸、クロル硫酸、弗酸よりなる群からえらばれる強無機酸である特許請求の範囲第5項記載の微多孔膜の製造方法

12. 光学異方性ドーブにおける溶媒が含窒素極性有機溶媒である特許請求の範囲第5項記載の微多孔膜の製造方法

13. 凝固浴におけるポリマー溶媒が少なくとも50%濃度の硫酸水溶液である特許請求の範囲

3

殊膜を求めて種々研究を重ねた結果、極めて満足すべき優れた微多孔膜を得るに到つたものである。即ち、全芳香族ポリアミドは、古く1950年代には知られており、その、耐熱性や耐薬品性、個々には高強度、高弾性が着目されて、その優れた素質の利用が積極的に為されて来たものの、良い溶媒がない、加工し難い等の障害により、今日迄、有用な膜の提供は極めて稀なのである。

殊に、従来よりの知見から孔径の均一な膜は湿式法では得難く、乾式法がもつぱら用いられるが、適切な溶媒が見当たらない状況である。又、それではと湿式法を試みても凝固速度が早く不均一粗大孔が発生して、孔径の均一な良質の微多孔膜は得られないものである。

本発明者らは、全芳香族ポリアミドの内、選択された溶媒により、光学異方性で知られる液晶を形成する溶液の適切な利用により、有用な微細孔膜が得られることを見出したものである。

本発明微多孔膜に適用される全芳香族ポリア

5

図第5項記載の微多孔膜の製造方法

3 発明の詳細な説明

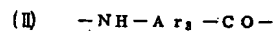
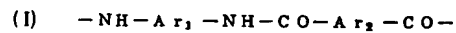
本発明は、全芳香族ポリアミドの改良された微多孔膜及びその製造方法に関する。特に、物質の分離又は透析に有利に使用できる均一な孔径サイズを有するフィルム状或いは中空円筒状の微多孔膜とその製造方法を提供するにある。

近年、省資源、省エネルギー及び無公害化の動きが活発に為され、効率的な濃縮もしくは分離を目的とする透析・分離膜の開発が盛んに行なわれてはいるものの、最近の多岐に亘る用途の開発上、従来提供されていた膜に加えて、更に高性能な分離膜の出現が強く望まれて来ている。例えば、より高い加圧下で使用に耐えるものとか、高温下で性能の落ちないもの、或いは、耐候性、耐薬品性の高いもの等、より苛酷な条件下で性能を維持し得る高性能微多孔膜が求められている。

本発明者らは、かかる点に着目し、未だ提供種類の乏しい当業界の現状を憂慮し、有用な特

4

ミドは、次の構造の単位



(但し、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 は芳香族基を表わす)の連続又は混合により構成されてなるポリマーで、好適にはポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリパラベンズアミドが用いられる。

又、使用に適する溶媒は硫酸、フルオロ硫酸、クロル硫酸、弗酸等の強無機酸及び含窒素極性有機溶媒で、そのポリマー溶液が光学異方性を示すものである。

本発明微多孔膜の製造方法について詳述すれば、全芳香族ポリアミドを溶解した光学異方性のドーブを狭い収束ノズル又はスリットから吐出せしめ、該ノズル又はスリット部でのズリ応力で吐出方向へ十分な分子配向を生ぜしめると共に、不活性ガス中にて、引取張力により、更にドラフトを掛け配向の保持もしくは増強を起させることを、まず第一に行なう。次に、引続いて、0℃以下の十分に低温且つ、ポリマー溶

6

媒を少なくとも50%以上含む凝固浴中に、引取張力下に導いて、一次配向を凍結せしめると同時に、溶媒の移動抜け出しに従って、膜の厚み方向に沿って、二次の配向を起生せしめるのである。

かかる処理条件の下で、全芳香族ポリアミドは、引取方向と、膜厚方向とに沿った平板状の微結晶が生成し、結果として膜の厚み方向に平行して表裏に貫通する多数の均一な孔径の微細孔が付与されるものである。

このような構造は、膜の引裂に対する開裂方向の観察で十分理解されるし、詳しくは、光学のもしくはX-線の観測で肯かれる。

又、微細孔の大きさ及びその孔径の均一性は、水銀圧入法やガス吸着法で測定されるし、簡便には、標識物を投入した水溶液の実験による分離透析率で判定し得る。

全芳香族ポリアミドの種類や溶媒の種類によつて若干の差異はあるが、0℃以下で50%以上の高濃度凝固浴で有効な均一性及び細孔化が

空気中へ吐出し、引取張力下にドラフト5を掛ける。引続いて、紡口下5cmの硫酸水溶液中で引取張力下に凝固させ十分水洗した後、ポビンに50m/minの速度で捲取つた。凝固浴の硫酸濃度及び温度の条件と、得られた膜の物性は第1表及び第1図に示す如くであつた。第1図のグラフの斜線域で示すとおり硫酸濃度50%以上及び浴温0℃と以下で良好な膜が生成されることが理解される。

以下余白

特開昭53-144974(3)
可能で、孔のサイズのコントロールは特に温度が重要で、その上げ下げで為しうるものである。

本発明方法で得られる膜の特徴は、前述する如く、耐熱性、耐薬品性、耐カビ性、が優れており、ポリアミドに起因する、親水透析性や耐摩耗性も良好である。特に一次配向方向の強度は素晴らしく優れているので、横方向の力を考慮して工夫すれば極めて高い負荷・圧力に耐える素材となる。

本発明方法の、別の利点としては、凝固浴の溶媒濃度が、非常に高いので、回収が容易且つ安価に出来るので、低コストで製造し得ることである。

以下、実施例によつて説明する。

実施例 1

~~パラフェニレンジアミンとパラフェニレンジクロ~~
ライドとの重合によつて得られた固有粘度6.0のポリパラフェニレンテレフタルアミドを16%含む99%の濃硫酸溶液を、80℃にて、巾0.07mm長さ50mmのスリットノズルより、室温

第 1 表

実験 No.	凝 固 浴		膜強度 (g/d)		細孔及び孔径		電顕観察※2 孔の厚み方向並びに 孔径
	溶媒濃度(%)	温度(℃)	縦方向	横方向	平均径(μ)	>1.5μ径含率(%)	
1		40	7.2	5	0.5	>50	無
2		20	10	4.8	0.2	32	無
3	0	10	11	4.4	0.1	30	小
4		0	13	4	0.05	22	小
5		-10	14	3.5	0.04	20	小
6		20	7.0	4.2	0.3	26	小
7	20	10	11	3.7	0.15	19	小
8		0	12	3	0.1	12	中
9		-10	12	3.2	0.05	10	中
10		20	5.1	3.8	0.25	20	小
11		10	6.5	3.0	0.15	11	中
12	50	0	7.5	2.0	0.1	5	良 中
13		-10	7.3	1.5	0.03	4	良
14		20	4.5	3.8	0.2	18	中
15	70	10	5	2.9	0.1	10	中
16		0	5.5	1.8	0.05	5	良
17		-10	6	1.3	0.02	3	良

注)※1 細孔の測定は、市販の高圧水銀ポロシメーターを用いて、毛管圧入法の原理によつて、 $P = 2\sigma \cos \theta / r$ (σ は表面張力、 θ は接触角) の式より細孔へ圧入される圧力値から孔の径 r を算出し、圧入される量によつて各径の孔の存在比率も算出されるから、加重平均値をもつて平均径 \bar{r} とした。

(水銀の場合は $r(\mu) = 75000 / P (Kg/cm^2)$ で表わせる。) 又、上記の測定で得られる各孔径の分布値から、平均径 $\bar{r}(\mu)$ の1.5倍以上の径、即ち $1.5\bar{r}(\mu)$ 以上の径の孔が全体の何%を占めるかが直ちに算出される。

大きな穴が多いと、分離効率が著しく低下することは言うまでもなく、実用上、その存在率は5~7%以下で、したがつて、 $1.5\bar{r}$ 径含率が7%以下のものを均一孔径膜と評価した。

注)※2 細孔の膜厚方向への並び性は、膜を引

取方向に対して横方向へ引張り、膜を破壊し、その破断部の開裂面を電子顕微鏡で観察し、平滑で且つ膜厚方向へ沿つて微かな溝か、突起条跡が走っているかどうか、及びその条跡の多少で判断評価した。

実施例2

パラアミノベンゾイルクロライドの重合から得られた固有粘度4.0のポリパラベンズアミドを、100%の濃度のフルオロ硫酸に10%溶解せしめたドープを用い、40℃で実施例1のノズルを用いて吐出し、以下、実施例と同じ要領で膜の製造と評価を行つた。その結果は第2表に示す。

以下余白

11

12

第2表

実験 No	炭 酸 鈣 含有率(%)	硬 固 裕 温度(°C)	膜強度 (g/d)		細孔及び斑		電顕観察※2 孔の厚み方向並び性
			縦方向	横方向	平均径 $\bar{x}(\mu)$	$>1.5\bar{x}$ 径含率(%)	
18		10	3.5	3.0	0.12	11	小~中
19	30	0	5	2.0	0.08	10	中
20		-10	6	1.5	0.04	8	中~良
21		10	3.0	2.2	0.10	9	中
22	50	0	3.5	1.7	0.05	5	良
23		-10	4.2	1.2	0.02	3	良

13

実施例3、実施例1によつて製造した実験No 12の微多孔膜、50mm×50mmを透析装置に装着し、約3万個/ccの雑菌に汚染された蛋白質水溶液を圧入濾過して90%を透析させたところ濾液中の雑菌数は5~20個/ccにカットされ、蛋白質はほぼ90%確保されていることがわかつた。又、この膜を、120℃のスチーム殺菌を数分行つたが、濾過能力は95%以上保持されていた。

4 図面の簡単な説明

第1図は細孔の平均径 $\bar{r}(\mu)$ の1.5倍以上の含有率が溶媒濃度50%以上、0℃以下浴温度で細孔の斑が極めて少ない状態を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社

14

第1図

